

550,740

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/085566 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 5/20**,
C23F 11/10, 11/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003108

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2004 (24.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 13 280.5 25. März 2003 (25.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WENDEROTH**,
Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Str. 13, 69488 Birkenau
(DE). **DAMBACH**, Stefan [DE/DE]; Kaiserpfad 10a,
67454 Hassloch (DE). **WEISS**, Gerhard [DE/DE]; Bürg-
erstr. 6a, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **HÖRSCHLER**, Wolfram J.; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIFREEZE CONCENTRATES AND COOLANT COMPOSITIONS BASED ON POLYGLYCOLS AND AMIDES
FOR PROTECTING MAGNESIUM AND THE ALLOYS THEREOF

(54) Bezeichnung: GEFRIERSCHUTZMITTELKONZENTRATE UND KÜHLMITTELZUSAMMENSETZUNGEN AUF BA-
SIS VON POLYGLYKOLEN UND AMIDEN ZUM SCHUTZ VON MAGNESIUM UND DESSEN LEGIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to an antifreeze concentrate based on alkylene glycols, glycerin, and/or 1,3-propanediol. Said antifreeze concentrate contains a) 0.05 to 10 percent by weight, preferably 0.5 to 5 percent by weight, relative to the total quantity of the concentrate of one or several polyethylene glycols and/or polypropylene glycols, and b) 0.01 to 10 percent by weight, preferably 0.05 to 10 percent by weight, relative to the total quantity of the concentrate of one or several carboxylic acid amides and/or sulfonic acid amides. Ready-to-use aqueous coolant compositions containing 30 to 70 percent by weight, especially 40 to 60 percent by weight, of the concentrate can be obtained by diluting the inventive concentrates with water. Said coolant compositions are characterized by effective corrosion inhibition of magnesium and magnesium alloys.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Gefrierschutzmittelkonzentrat auf Basis von Alkylenglykolen, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol, enthaltend a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole und b) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide. Durch Verdünnen mit Wasser sind aus den erfindungsgemäßen Konzentraten gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen zugänglich, die 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% des Konzentrats enthalten. Sie zeichnen sich durch eine effektive Korrosionsinhibierung bei Magnesium und Magnesiumlegierungen aus.

WO 2004/085566 A1

Gefrierschutzmittelkonzentrate und Kühlmittelzusammensetzungen auf Basis von Polyglykolen und Amiden zum Schutz von Magnesium und dessen Legierungen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Polyglykolen und Carbonsäureamiden und/oder Sulfonsäureamiden sowie aus den Konzentraten erhältliche gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen.

10 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Gefrierschutzmittelkonzentrate zur Herstellung von wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen, die insbesondere für Magnesium und/oder Aluminium enthaltende Verbrennungsmotoren geeignet sind.

Gefrierschutzmittelkonzentrate für die Kühlkreisläufe von Verbrennungsmotoren, 15 beispielsweise in Automobilen, enthalten meist Alkylenglykole, vor allem Ethylenglykol oder Propylenglykol, als Hauptkomponente. Zur Verwendung im Kühlsystem werden sie mit Wasser verdünnt und sollen neben Frostschutz auch für eine gute Wärmeabfuhr sorgen. Alkylenglykol/Wasser-Mischungen sind allerdings bei den Betriebstemperaturen von Verbrennungsmotoren sehr korrosiv. Deswegen müssen die verschiedenen Metalle und 20 deren Legierungen, die im Kühlsystem vorkommen, ausreichend vor den verschiedensten Korrosionsarten, beispielsweise Lochfraßkorrosion, Spaltkorrosion, Erosion oder Kavitation, geschützt werden.

Nach dem Stand der Technik werden als Korrosionsinhibitoren in derartigen Kühlsystemen 25 für die Vielfalt unterschiedlicher Metalle wie Stahl, Gusseisen, Kupfer, Messing, Aluminium und deren Legierungen sowie Lötmetalle, beispielsweise Lötzinn, eine Vielzahl chemischer Substanzen verwendet. Die erhaltenen Kühlerschutzmittel erfüllen bei Ihrer Verwendung zur Kühlung der heute überwiegend von der Kfz-Industrie eingesetzten Motoren aus Grauguss oder Gussaluminium-Legierungen die in sie gestellten Erwartungen 30 bezüglich Korrosionsschutz.

Im Automobilbau wird derzeit versucht, durch Gewichtsreduzierung bei Kraftfahrzeugen den Treibstoffverbrauch abzusenken. So versucht man zum Beispiel, das Gewicht von

Motoren dadurch zu verringern, dass man sie teilweise oder vollständig aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen konstruiert.

Versuche haben jedoch gezeigt, dass wegen der erhöhten chemischen Reaktivität von Magnesium die heute auf dem Markt befindlichen Kühlerschutzmittel nur einen sehr eingeschränkten Korrosionsschutz für dieses Metall und dessen Legierungen bieten.

Es existieren bisher nur wenige Patentpublikationen, die Lösungen für diese Problematik anbieten.

Bereits 1931 wird im DRP 569 771 (1) eine Kühlflüssigkeit für aus Magnesiumlegierungen bestehende Teile von Brennkraftmaschinen, bestehend in einem mehrwertigen Alkohol mit einem Gehalt an geringen Mengen eines Alkalifluorids, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser, beschrieben.

Im gleichen Jahr wird im DRP 579 185 (2) die Verwendung von Alkalisulfiden für den gleichen Einsatzzweck beschrieben.

Der Einsatz von Fluoriden oder Sulfiden ist jedoch heute wegen der toxikologischen Bedenklichkeit dieser Substanzklassen nicht mehr erwünscht.

WO 95/07323 (3) beschreibt wasserfreie Kühlerschutzmittel auf Basis von Monopropylenglykol, enthaltend Molybdat, Nitrat und ein Azolderivat wie Tolutriazol zum Korrosionsschutz verschiedener Metalle, darunter auch Magnesium und Magnesiumlegierungen. Wasserfreie Kühlerschutzmittel sind jedoch wegen ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht praxisrelevant.

EP 229 440 B1 (4) beschreibt Kühlmittelkonzentrate, die auch Korrosionsschutzeigenschaften für Magnesium aufweisen sollen, enthaltend aliphatische Monocarbonsäuresalze, aliphatische Dicarbonsäuresalze und ein Kohlenwasserstofftriazol sowie gegebenenfalls zusätzlich ein Alkalimetallborat, -silikat, -benzoat, -nitrat, -nitrit, -molybdat und/oder ein Kohlenwasserstoffcarbazol. Konkrete Korrosionstestergebnisse werden für Magnesium nicht beschrieben.

EP 251 480 B1 (5) beschreibt Kühlmittelkonzentrate, enthaltend Alkylbenzoesäuresalze, aliphatische Monocarbonsäuresalze und ein Triazol sowie gegebenenfalls weitere Komponenten, die nicht nur bei den bisher üblichen im Motorenbau verwendeten Metallen, sondern auch bei Magnesium zu einem verbesserten Korrosionsschutz führen sollen.

5 Konkrete Korrosionstestergebnisse werden für Magnesium hier nicht aufgeführt.

Als Verbesserung gegenüber (5) beschreibt die WO 00/22189 (6) Kühlflüssigkeiten, die eine Kombination von Carbonsäuresalzen mit Fluorid und/oder Fluorcarbonsäuresalzen enthalten. Nachteilig ist jedoch hier insbesondere die Verwendung der toxikologisch
10 bedenklichen Fluorwasserstoffsäure.

WO 99/19418 (7) beschreibt eine Kühlflüssigkeit auf Basis mehrwertiger Alkohole für Bauteile aus Magnesium, bestehend aus einer Kombination aus verzweigten aliphatischen Carbonsäuresalzen und Alkanolaminphosphaten sowie Tolutriazol/Benzotriazol, der
15 gegebenenfalls weitere Additive wie aliphatische oder aromatische Mono- und/oder Dicarbonsäuresalze, Mercaptobenzthiazol oder Carboxymethylcellulose zugesetzt werden können. Die Korrosionstestergebnisse sind jedoch insbesondere in Gegenwart von größeren Mengen Wasser unzureichend.

20 WO 02/08354 (8) beschreibt Gefrierschutzmittelkonzentrate und diese umfassenden Kühlmittelzusammensetzungen zum Schutz von Magnesium und Magnesiumlegierungen, enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-% Carbonsäure- und/oder Sulfonsäureamide. Beschrieben werden Beispiele auf Basis von Monoethylenglykol mit 30% Wassergehalt, die sehr gute Korrosionstestergebnisse aufweisen.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, entsprechende Gefrierschutzmittelformulierungen bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Die herzustellenden Gefrierschutzmittel sollen insbesondere eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, nicht toxisch sein und einen guten
30 Korrosionsschutz für Magnesium und Magnesiumlegierungen, aber auch für Aluminium und Aluminiumlegierungen gewährleisten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Alkylenglykolen, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol enthaltend

5 a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole und

10 b) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Zugabe geringer Mengen Polyethylenglykole zu den Mischungen gemäß (8) gut wirksame Kühlmittel-formulierungen für Magnesium und Magnesiumlegierungen erhalten werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente a) ausgewählt aus Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol, Hexapropylenglykol und Mischungen davon, vorzugsweise
20 Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol und Mischungen davon, insbesondere Tripropylenglykol.

Unter dem Begriff „Propylenglykol“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung 1,2-Propandiol verstanden.

25

Vorzugsweise ist die Komponente b) ausgewählt aus Amiden von linearen und verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren mit jeweils 2 bis 16 C-Atomen, vorzugsweise mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen.

30

Die Amide und Sulfonsäureamide der Komponente b) können gegebenenfalls am Stickstoffatom der Amidgruppe alkylsubstituiert sein, beispielsweise durch eine C₁-C₄-Alkylgruppe. Aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste des Moleküls können

selbstverständlich auch Alkylgruppen tragen. Im Molekül können eine oder mehrere, vorzugsweise eine oder zwei Amidgruppen vorliegen. Die Amide können zusätzliche funktionelle Gruppen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Chlor, Fluor, Hydroxy und/oder Acetyl, tragen, insbesondere finden sich solche funktionelle Gruppen als Substituenten an
5 vorhandenen aromatischen oder heteroaromatischen Ringen.

Typische Beispiele für derartige Carbonsäure- und Sulfonsäureamide sind nachfolgend aufgeführt.

10 • aromatische Carbonsäureamide:

Benzamid

2-Methylbenzamid

3-Methylbenzamid

4-Methylbenzamid

15 2,4-Dimethylbenzamid

4-tert.-Butylbenzamid

3-Methoxybenzamid

4-Methoxybenzamid

2-Aminobenzamid (Anthranilsäureamid)

20 3-Aminobenzamid

4-Aminobenzamid

3-Amino-4-methylbenzamid

2-Chlorbenzamid

3-Chlorbenzamid

25 4-Chlorbenzamid

2-Fluorbenzamid

3-Fluorbenzamid

4-Fluorbenzamid

2,6-Difluorbenzamid

30 4-Hydroxybenzamid

Phthalsäurediamid

Terephthalsäurediamid

- heteroaromatische Carbonsäureamide:

Nicotinsäureamid (Pyridin-3-carbonsäureamid)

Picolinsäureamid (Pyridin-2-carbonsäureamid)

5 • aliphatische Carbonsäureamide:

Bernsteinsäurediamid

Adipinsäurediamid

Propionsäureamid

Hexansäureamid

10

- cycloaliphatische Carbonsäureamide mit der Amidgruppierung als Bestandteil des Ringes:

2-Pyrrolidon

N-Methyl-2-pyrrolidon

15

2-Piperidon

ε-Caprolactam

- aliphatische Sulfonsäureamide:

Methansulfonsäureamid

20

Hexan-1-sulfonsäureamid

- aromatische Sulfonsäureamide:

Benzolsulfonsäureamid

o-Toluolsulfonsäureamid

25

m-Toluolsulfonsäureamid

p-Toluolsulfonsäureamid

4-tert.-Butylbenzolsulfonsäureamid

4-Fluorbenzolsulfonsäureamid

4-Hydroxybenzolsulfonsäureamid

30

2-Aminobenzolsulfonsäureamid

3-Aminobenzolsulfonsäureamid

4-Aminobenzolsulfonsäureamid

4-Acetylbenzolsulfonsäureamid

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zusätzlich ein oder mehrere der nachfolgend aufgeführten nichtionischen Verbindungen:

- c) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit 2 bis 15 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, und/oder
- d) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, eines oder mehrerer ein- oder zweikerniger ungesättigter oder teilungesättigter Heterocyclen mit 4 bis 10 C-Atomen, welche benzanelliert sein und zusätzliche funktionelle Gruppen tragen können, und/oder
- e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane (Orthokieselsäure-tetra-C₁-C₈-alkylester), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats

Beispiele für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine c) mit 2 bis 15, vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, umfassen Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, Isononylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Hexamethylenetetramin (Urotropin), Mono-, Di- und Triethanolamin, Piperidin, Morpholin, Anilin oder Benzylamin. Die organischen Gruppen der aliphatischen und cycloaliphatischen Amine der Gruppe c) sind vorzugsweise gesättigt.

Beispiele für Heterocyclen d) umfassen einkernige fünf- oder sechsgliedrige Systeme mit 1, 2 oder 3 Stickstoffatomen oder mit einem Stickstoffatom und einem Schwefelatom, welche benzanelliert sein können. Es können auch zweikernige Systeme aus fünf- und/oder sechsgliedrigen Teilringen mit typischerweise 2, 3, oder 4 Stickstoffatomen eingesetzt

werden. Die Heterocyclen der Gruppe d) können zusätzlich funktionelle Gruppen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy, Amino und/oder Mercapto, tragen. Das heterocyclische Grundgerüst kann selbstverständlich auch Alkylgruppen tragen.

- 5 Beispiele für Heterocyclen d) umfassen Benztriazol, Tolutriazol, hydriertes Tolutriazol, 1H-1,2,4-Triazol, Benzimidazol, Benzthiazol, Mercaptobenzthiazol, Adenin, Purin, 6-Methoxypurin, Indol, Isoindol, Isoindolin, Pyridin, Pyrimidin, 3,4-Diaminopyridin, 2-Aminopyrimidin und 2-Mercaptopyrimidin.
- 10 Beispiele für Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane e) umfassen Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan und Tetra-n-butoxysilan.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zusätzlich eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Verbindungen enthalten:

- 15 f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Monocarbonsäuren mit jeweils 3 bis 16 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder
- 20 g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren mit jeweils 4 bis 20 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder
- 25 h) ein oder mehrere Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, Alkali-metallsilikate, Alkalimetallnitrite, Alkali- oder Erdalkalimetallnitrate, Molybdate oder Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride in Mengen von jeweils 0 bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates und/oder
- 30 i) 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere Hartwasserstabilisatoren auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol,

Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und/oder Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.

Bei den Verbindungen der Gruppen f), g) und h) handelt es sich um zusätzliche
5 Korrosionsinhibitoren.

Beispiele für lineare, verzweigt-kettige oder cyclische aliphatische Monocarbonsäuren der Gruppe f) umfassen Propionsäure, Pentansäure, Hexansäure, Cyclohexylessigsäure, Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Isononansäure, Decansäure, Undecansäure
10 und Dodecansäure.

Beispiele für aromatische Monocarbonsäuren der Gruppe f) umfassen insbesondere Benzoesäure, weiterhin C₁-bis C₈-Alkylbenzoesäuren, beispielsweise o-, m-, p-Methylbenzoesäure oder p-tert.-Butylbenzoesäure, C₁-bis C₄-Alkoxybenzoesäuren,
15 beispielsweise o-, m-, p-Methoxybenzoesäure, hydroxylgruppenhaltige aromatische Monocarbonsäuren, beispielsweise o-, m- oder p-Hydroxybenzoesäure, o-, m- und p-(Hydroxymethyl)benzoesäure, oder Halogenbenzoesäuren, beispielsweise o-, m- oder p-Fluorbenzoesäure.

20 Beispiele für Dicarbonsäuren der Gruppe g) umfassen Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Dicyclopentadiendicarbonsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure.

25 Alle genannten Carbonsäuren liegen als Alkalimetallsalze, vor allem als Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Ammoniumsalze oder substituierte Ammoniumsalze (Aminsalze) vor, z. B. mit Ammoniak, Trialkylaminen oder Trialkanolaminen.

Beispiele für unter h) genannte zusätzliche Korrosionsinhibitoren umfassen
30 Natriumtetraborat (Borax), Dinatriumhydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Natriummetasilikat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Magnesiumfluorid und Natriummolybdat.

Bei Mitverwendung von Alkalimetallsilikaten werden die vorstehend genannten Inhibitoren zweckmäßigerweise durch übliche Organosilicophosphonate oder Organo-silicosulfonate in üblichen Mengen stabilisiert.

- 5 Zusätzlich zu den genannten Inhibitorkomponenten können beispielsweise auch noch lösliche Salze des Magnesiums von organischen Säuren, z. B. Magnesiumbenzolsulfonat, Magnesiummethansulfonat, Magnesiumacetat oder Magnesiumpropionat, Hydrocarbazole oder quaternierte Imidazole, wie sie in der DE-A 196 05 509 beschrieben sind, in üblichen Mengen als weitere Inhibitoren eingesetzt werden.

10

- Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate liegt üblicherweise im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 4,5 bis 8,5. Dabei kann der gewünschte pH-Wert gegebenenfalls auch durch Zugabe von Alkalimetallhydroxid, Ammoniak oder Aminen zur Formulierung eingestellt werden, festes Natrium- oder
15 Kaliumhydroxid sowie wässrige Natron- oder Kalilauge sind hierfür besonders geeignet. Mitzuverwendende Carbonsäuren werden zweckmäßigerweise gleich als entsprechende Alkalimetallsalze zugegeben, um automatisch im gewünschten pH-Bereich zu liegen; man kann die Carbonsäuren jedoch auch als freie Säuren zufügen und dann mit Alkalimetallhydroxid, Ammoniak oder Aminen neutralisieren und den gewünschten pH-
20 Bereich einstellen.

- Den Hauptbestandteil des erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrats bildet mindestens ein Alkylenglykol, Glycerin, 1,3-Propandiol oder Mischungen davon. Diese Komponente(n) ist vorzugsweise zu ≥ 75 Gew.-%, insbesondere ≥ 85 Gew.-% vorhanden.
25 Das Alkylenglykol ist vorzugsweise Ethylenglykol und/oder Propylenglykol.

- In einer bevorzugten Ausführungsform basiert dieser Hauptbestandteil auf Ethylenglykol, Propylenglykol oder Mischungen davon. Ethylenglykol und/oder Propylenglykol sind dabei zu mindestens 95 Gew.-% vorhanden, weiterhin sind gegebenenfalls Glycerin oder 1,3-
30 Propandiol vorhanden. Insbesondere ist der Hauptbestandteil Ethylenglykol, Propylenglykol oder eine Mischung davon.

Als weitere übliche Hilfsmittel können die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate in üblichen geringen Mengen noch Entschäumer (in der Regel in Mengen von 0,003 bis 0,008 Gew.-%), Farbstoffe sowie Bitterstoffe aus Gründen der Hygiene und der Sicherheit im Falle eines Verschluckens (z.B. vom Typ Denatoniumbenzoat) enthalten.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem erniedrigten Gefrierpunkt, insbesondere für den Kühlerschutz im Automobilbereich, die 70 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 40 Gew.-% Wasser und 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate enthalten. Die gebrauchsfertigen Kühlmittelzusammensetzungen werden durch Verdünnen der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate mit Wasser erhalten.

10

Die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zeichnen sich vor allem durch eine effektivere Korrosionsinhibierung bei Magnesium und Magnesiumlegierungen gegenüber den Mitteln des Standes der Technik aus.

15

Somit ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer entsprechenden wässrigen Kühlmittelzusammensetzung zur Verhinderung der Korrosion von Magnesium oder Magnesiumlegierungen in Verbrennungsmotoren. Dabei werden diejenigen Teile geschützt, die über den Kühlkreislauf in Kontakt mit den Kühlmittelzusammensetzungen stehen.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

25

Beispiele

Aus einem erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrat wurde die in der Tabelle 1 aufgeführte Kühlmittelzusammensetzung Beispiel 1 und ein Vergleichsbeispiel aus einem Konzentrat nach WO 02/08354 jeweils mit 50 % Wassergehalt hergestellt, wobei sich die Gefrierschutzmittelkonzentrate zum Beispiel einfach dadurch erhalten lassen, dass man die

30

Komponenten in Monoethylenglykol löst. Durch einfaches Verdünnen mit Wasser sind daraus die wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen zugänglich.

5 Die Prüfung dieser wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen erfolgte direkt ohne weitere Verdünnung im Statischen Heißflächentest ASTM D 4340-98 unter Verwendung eines Magnesium-Probenkörpers der Legierung AZ91 HP bzw. an einem Gussaluminium-Probenkörper der Legierung GAlSi6Cu4. Anstelle von konzentrierter Salpetersäure wurde zur Reinigung des Magnesium-Probenkörpers nach dem Test die für dieses Metall besser geeignete Chromsäure verwendet.

10 Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Sie zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen ein deutlich besserer Korrosionsschutz bei Magnesium erzielt wird als mit dem Vergleichsbeispiel nach WO 02/08354 als Stand der Technik.

15 Auch wird gleichzeitig ein guter Korrosionsschutz bei Aluminium erreicht. Die leichte Gewichtszunahme bei Gussaluminium beim erfindungsgemäßen Beispiel 1 weist hier auf die Ausbildung einer stabilen Schutzschicht hin.

Tabelle 1: Geprüfte Kühlmittelzusammensetzungen

Komponenten [Gew.-%]	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel nach WO 02/08354
Mischung aus p-Toluolsulfonamid, Triethanolamin und 1H-1,2,4-Triazol	2,5	2,5
Tripropylenglykol	3	---
destilliertes Wasser	50	50
Monoethylenglykol	Rest	Rest

5

Tabelle 2: Statischer Heißkorrosionstest gemäß ASTM D 4340-98

Korrosionsrate [mg/cm ² /Woche]	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel nach WO 02/08354
Mg AZ91 HP	- 3,43	- 13,40
GAISI6Cu4	+ 0,25	---

Patentansprüche

1. Gefrierschutzmittelkonzentrat auf Basis von Alkylenglykol, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol, enthaltend
- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole und
- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.
2. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ausgewählt ist aus Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol, Hexapropylenglykol und Mischungen davon, vorzugsweise Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol und Mischungen davon, insbesondere Tripropylenglykol.
3. Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ausgewählt ist aus Amiden von linearen und verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren mit jeweils 2 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atomen.
4. Konzentrat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ausgewählt ist aus aromatischen Carbonsäureamiden, heteroaromatischen Carbonsäureamiden, aliphatischen Carbonsäureamiden, cycloaliphatischen Carbonsäureamiden mit der Amidgruppierung als Bestandteil des Ringes, aliphatischen Sulfonsäureamiden und aromatischen Sulfonsäureamiden.
5. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Verbindungen enthält:
- c) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit 2 bis 15 C-Atomen, welche

zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, und/oder

5 d) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer ein- oder zweikerniger ungesättigter oder teilungesättigter Heterocyclen mit 4 bis 10 C-Atomen, welche benzanelliert sein und zusätzliche funktionelle Gruppen tragen können, und/oder

10 e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane (Orthokieselsäure-tetra-C₁-C₈-alkylester), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates.

15 6. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zusätzlich eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Verbindungen enthält:

20 f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Monocarbonsäuren mit jeweils 3 bis 16 C-Atomen in Form von deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze, und/oder

25 g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren mit jeweils 4 bis 20 C-Atomen in Form von deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze, und/oder

30 h) ein oder mehrere Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, Alkalimetallsilikate, Alkalimetallnitrite, Alkali- oder Erdalkalimetallnitrate, Molybdate oder Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride in Mengen von jeweils 0 bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates und/oder

35 i) 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates ein oder mehrere Hartwasserstabilisatoren auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrroli-

don, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und/oder Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.

- 5 7. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zusätzlich lösliche Salze des Magnesiums und organischen Säuren, Hydrocarbazole und/oder quaternierte Imidazole enthält.
- 10 8. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Alkylenglykol, Glycerin, 1,3-Propandiol oder Mischungen davon in Mengen ≥ 75 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 85 Gew.-%, vorhanden sind.
9. Konzentrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenglykol Ethylenglykol, Propylenglykol oder Mischungen davon eingesetzt werden.
- 15 10. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass dessen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 4,5 bis 8,5 liegt.
- 20 11. Wässrige Kühlmittelzusammensetzung enthaltend Wasser und 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% des Konzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verwendung einer wässrigen Kühlmittelzusammensetzung nach Anspruch 11 zur Verhinderung der Korrosion von Magnesium oder Magnesiumlegierungen in Verbesserungsmotoren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K5/20 C23F11/10 C23F11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 976 247 A (TRUITT JAMES K) 21 March 1961 (1961-03-21) column 4, line 18; claims 1-4,6 column 2, line 21; examples 1,2	1-4,8-11
Y	claims 1-4,6	5-7,12
Y	----- WO 02/08354 A (BASF AG ; WENDEROTH BERND (DE); SCHAEKER KARLHEINZ (DE)) 31 January 2002 (2002-01-31) page 8, line 40 - page 9, line 5; claims 1-8	5,6,12
Y	----- DE 196 05 509 A (BASF AG) 21 August 1997 (1997-08-21) claim 1	7
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2004

Date of mailing of the international search report

05. 07. 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003108

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 048 429 A (HOECHST AG) 31 March 1982 (1982-03-31) page 6, lines 12-23; claim 1 page 8, lines 9-14 -----	1-6,8-11
A	US 3 362 910 A (FERDINAND ORDELT HERMANN EMIL ET AL) 9 January 1968 (1968-01-09) table 1 -----	1,11,12
A	DE 37 01 719 A (BASF AG) 4 August 1988 (1988-08-04) examples 4-7 -----	1,11
A	WO 00/22189 A (LIEVENS SERGE ; MAES JEAN PIERRE (BE); TEXACO DEVELOPMENT CORP (US)) 20 April 2000 (2000-04-20) -----	
P,X	EP 1 386 952 A (CLARIANT GMBH) 4 February 2004 (2004-02-04) claim 1; example 8 -----	1-5,8, 11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003108

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2976247	A	21-03-1961	NONE	
WO 0208354	A	31-01-2002	DE 10036031 A1 AU 8584001 A BR 0112703 A CA 2416881 A1 CN 1444638 T CZ 20030105 A3 WO 0208354 A1 EP 1303574 A1 HU 0300960 A2 JP 2004506091 T NO 20030352 A SK 852003 A3 US 2003164470 A1	07-02-2002 05-02-2002 01-07-2003 22-01-2003 24-09-2003 16-04-2003 31-01-2002 23-04-2003 28-07-2003 26-02-2004 23-01-2003 05-08-2003 04-09-2003
DE 19605509	A	21-08-1997	DE 19605509 A1 AT 186561 T CA 2234844 A1 DE 59700690 D1 WO 9730133 A1 EP 0880566 A1 ES 2140206 T3 JP 2000504782 T US 6045719 A	21-08-1997 15-11-1999 21-08-1997 16-12-1999 21-08-1997 02-12-1998 16-02-2000 18-04-2000 04-04-2000
EP 0048429	A	31-03-1982	DE 3035327 A1 AT 8794 T DE 3165246 D1 EP 0048429 A1 US 4404113 A	06-05-1982 15-08-1984 06-09-1984 31-03-1982 13-09-1983
US 3362910	A	09-01-1968	DE 1217137 B AT 262240 B BE 660075 A CH 479686 A DK 119927 B FR 1424867 A GB 1061671 A NL 6501657 A SE 326340 B	18-05-1966 10-06-1968 23-08-1965 15-10-1969 15-03-1971 14-01-1966 15-03-1967 23-08-1965 20-07-1970
DE 3701719	A	04-08-1988	DE 3701719 A1	04-08-1988
WO 0022189	A	20-04-2000	EP 0995785 A1 AT 231566 T AU 754798 B2 AU 5880699 A BG 105466 A BR 9914413 A CA 2347431 A1 CN 1323361 T CZ 20011220 A3 DE 69905072 D1 DE 69905072 T2 EP 1133585 A1 ES 2191459 T3 WO 0022189 A1	26-04-2000 15-02-2003 28-11-2002 01-05-2000 30-11-2001 26-06-2001 20-04-2000 21-11-2001 12-12-2001 27-02-2003 06-11-2003 19-09-2001 01-09-2003 20-04-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003108

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0022189	A		JP 2002527619 T	27-08-2002
			PL 347173 A1	25-03-2002
			PT 1133585 T	30-06-2003
			RU 2227175 C2	20-04-2004
			SI 1133585 T1	30-06-2003
			TR 200101075 T2	21-09-2001
			US 6398984 B1	04-06-2002
			US 2002053655 A1	09-05-2002

EP 1386952	A	04-02-2004	DE 10235390 A1	19-02-2004
			CN 1480505 A	10-03-2004
			EP 1386952 A2	04-02-2004
			JP 2004068155 A	04-03-2004
			US 2004026656 A1	12-02-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K5/20 C23F11/10 C23F11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 976 247 A (TRUITT JAMES K) 21. März 1961 (1961-03-21) Spalte 4, Zeile 18; Ansprüche 1-4,6 Spalte 2, Zeile 21; Beispiele 1,2	1-4,8-11
Y	Ansprüche 1-4,6	5-7,12
Y	WO 02/08354 A (BASF AG ; WENDEROTH BERND (DE); SCHAEKER KARLHEINZ (DE)) 31. Januar 2002 (2002-01-31) Seite 8, Zeile 40 - Seite 9, Zeile 5; Ansprüche 1-8	5,6,12
Y	DE 196 05 509 A (BASF AG) 21. August 1997 (1997-08-21) Anspruch 1	7
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05. 07. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 048 429 A (HOECHST AG) 31. März 1982 (1982-03-31) Seite 6, Zeilen 12-23; Anspruch 1 Seite 8, Zeilen 9-14 -----	1-6,8-11
A	US 3 362 910 A (FERDINAND ORDELT HERMANN EMIL ET AL) 9. Januar 1968 (1968-01-09) Tabelle 1 -----	1,11,12
A	DE 37 01 719 A (BASF AG) 4. August 1988 (1988-08-04) Beispiele 4-7 -----	1,11
A	WO 00/22189 A (LIEVENS SERGE ; MAES JEAN PIERRE (BE); TEXACO DEVELOPMENT CORP (US)) 20. April 2000 (2000-04-20) -----	
P,X	EP 1 386 952 A (CLARIANT GMBH) 4. Februar 2004 (2004-02-04) Anspruch 1; Beispiel 8 -----	1-5,8, 11,12

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2976247	A	21-03-1961	KEINE
WO 0208354	A	31-01-2002	DE 10036031 A1 07-02-2002 AU 8584001 A 05-02-2002 BR 0112703 A 01-07-2003 CA 2416881 A1 22-01-2003 CN 1444638 T 24-09-2003 CZ 20030105 A3 16-04-2003 WO 0208354 A1 31-01-2002 EP 1303574 A1 23-04-2003 HU 0300960 A2 28-07-2003 JP 2004506091 T 26-02-2004 NO 20030352 A 23-01-2003 SK 852003 A3 05-08-2003 US 2003164470 A1 04-09-2003
DE 19605509	A	21-08-1997	DE 19605509 A1 21-08-1997 AT 186561 T 15-11-1999 CA 2234844 A1 21-08-1997 DE 59700690 D1 16-12-1999 WO 9730133 A1 21-08-1997 EP 0880566 A1 02-12-1998 ES 2140206 T3 16-02-2000 JP 2000504782 T 18-04-2000 US 6045719 A 04-04-2000
EP 0048429	A	31-03-1982	DE 3035327 A1 06-05-1982 AT 8794 T 15-08-1984 DE 3165246 D1 06-09-1984 EP 0048429 A1 31-03-1982 US 4404113 A 13-09-1983
US 3362910	A	09-01-1968	DE 1217137 B 18-05-1966 AT 262240 B 10-06-1968 BE 660075 A 23-08-1965 CH 479686 A 15-10-1969 DK 119927 B 15-03-1971 FR 1424867 A 14-01-1966 GB 1061671 A 15-03-1967 NL 6501657 A 23-08-1965 SE 326340 B 20-07-1970
DE 3701719	A	04-08-1988	DE 3701719 A1 04-08-1988
WO 0022189	A	20-04-2000	EP 0995785 A1 26-04-2000 AT 231566 T 15-02-2003 AU 754798 B2 28-11-2002 AU 5880699 A 01-05-2000 BG 105466 A 30-11-2001 BR 9914413 A 26-06-2001 CA 2347431 A1 20-04-2000 CN 1323361 T 21-11-2001 CZ 20011220 A3 12-12-2001 DE 69905072 D1 27-02-2003 DE 69905072 T2 06-11-2003 EP 1133585 A1 19-09-2001 ES 2191459 T3 01-09-2003 WO 0022189 A1 20-04-2000

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003108

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0022189	A	JP 2002527619 T	27-08-2002
		PL 347173 A1	25-03-2002
		PT 1133585 T	30-06-2003
		RU 2227175 C2	20-04-2004
		SI 1133585 T1	30-06-2003
		TR 200101075 T2	21-09-2001
		US 6398984 B1	04-06-2002
		US 2002053655 A1	09-05-2002

EP 1386952	A	DE 10235390 A1	19-02-2004
		CN 1480505 A	10-03-2004
		EP 1386952 A2	04-02-2004
		JP 2004068155 A	04-03-2004
		US 2004026656 A1	12-02-2004
